

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



INVESTOR IN PEOPLE

# METHOD OF MANUFACTURING EL ELEMENT

Patent Number: JP2002231446  
Publication date: 2002-08-16  
Inventor(s): AOKI DAIGO  
Applicant(s): DAINIPPON PRINTING CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP2002231446  
Application Number: JP20010023548 20010131  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H05B33/10; G03F7/20; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22  
EC Classification:  
Equivalents:

## Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a manufacturing method of an EL element capable of simultaneously improving patterning performance and a light emitting characteristic in the EL element using a photocatalyst.

**SOLUTION:** This manufacturing method of the EL element is composed of at least a process of forming a first electrode, a process of forming a photocatalyst layer on the first electrode, a process of forming a photolytic organic layer on the photocatalyst layer, a process of forming a pattern by performing a pattern exposure on the photolytic organic layer, a process of forming at east one layer of an EL layer by sticking and hardening an EL layer forming liquid to and in an exposure part, and a process of forming a second electrode on the EL layer.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-231446

(P2002-231446A)

(43) 公開日 平成14年8月16日 (2002.8.16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	2 H 0 9 7
G 0 3 F 7/20	5 0 1	G 0 3 F 7/20	5 0 1 3 K 0 0 7
H 0 5 B 33/12		H 0 5 B 33/12	B
33/14		33/14	A
33/22		33/22	Z
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 11 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-23548(P2001-23548)

(22) 出願日 平成13年1月31日 (2001.1.31)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 青 木 大 吾

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 100075812

弁理士 吉武 賢次 (外3名)

Fターム(参考) 2H097 BA06 FA03 LA20

3K007 AB02 AB04 AB15 AB18 BA06

CA01 CB01 DA01 DB03 EA00

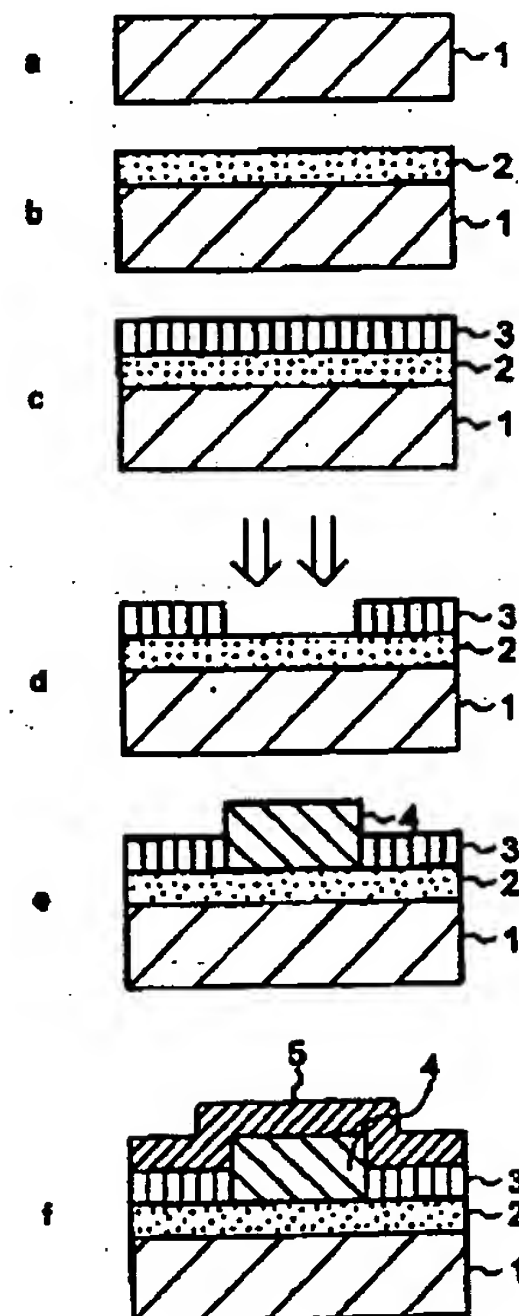
EB00 FA01

(54) 【発明の名称】 EL素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 光触媒を用いたEL素子であって、パターンニング性の向上と発光特性の向上を同時に実現できるEL素子の製造方法の提供。

【解決手段】 第1電極を形成する工程と、前記第1電極上に光触媒層を形成する工程と、前記光触媒層上に光分解有機層を形成する工程と、前記光分解有機層にパターン露光を行い、パターン形成を行う工程と、前記露光部に、EL層形成液を付着させて硬化させることにより、EL層の少なくとも1層を形成する工程と、前記EL層上に第2電極を形成する工程から少なくともなるEL素子の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】第1電極を形成する工程と、  
前記第1電極上に光触媒層を形成する工程と、  
前記光触媒層上に光分解有機層を形成する工程と、  
前記光分解有機層にパターン露光を行い、パターン形成を行う工程と、  
前記露光部に、EL層形成液を付着させて硬化させることにより、EL層の少なくとも1層を形成する工程と、  
前記EL層上に第2電極を形成する工程、  
から少なくともなることを特徴とする、EL素子の製造方法。

【請求項2】前記パターン露光によって、光触媒の光活性作用により光分解有機層が分解除去される、請求項1に記載のEL素子の製造方法。

【請求項3】第1電極を形成する工程と、  
前記第1電極上に光触媒層を形成する工程と、  
前記光触媒層上にフッ素表面処理を行う工程と、  
前記フッ素表面処理された光触媒層にパターン露光を行い、パターン形成を行う工程と、  
前記露光部に、EL層形成液を付着させて硬化させることにより、EL層の少なくとも1層を形成する工程と、  
前記EL層上に第2電極を形成する工程、  
から少なくともなることを特徴とする、EL素子の製造方法。

【請求項4】前記パターン露光によって、光触媒の光活性作用によりフッ素表面処理部分が分解される、請求項3に記載のEL素子の製造方法。

【請求項5】請求項1または3に記載のEL素子の製造方法において、前記EL層として、2色以上を発光する2種以上のEL層を形成する、エリアカラーELディスプレイの製造方法。

【請求項6】請求項1または3に記載のEL素子の製造方法において、前記EL層として、R、G、Bの3色を発光する3種のEL層を形成する、フルカラーELディスプレイの製造方法。

【請求項7】第1電極と、  
前記第1電極上に形成された光触媒層と、  
前記光触媒層上にパターン形成された光分解有機層と、  
前記光触媒層上の光分解有機層が形成されていない部分に形成された1層以上のEL層と、  
前記EL層上に形成された第2電極から少なくともなることを特徴とする、EL素子。

【請求項8】前記光触媒層が、酸化チタンからなる、請求項7に記載のEL素子。

【請求項9】請求項7に記載のEL素子を用いたディスプレイであって、前記EL層として、2色以上を発光する2種以上のEL層を有する、エリアカラーELディスプレイ。

【請求項10】請求項7に記載のEL素子を用いたディスプレイであって、前記EL層として、R、G、Bの3

色を発光する3種のEL層を有する、フルカラーELディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、EL（エレクトロルミネッセンス）素子、特にディスプレイ装置などに使用される有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】EL素子は自発光の面状表示素子としての使用が注目されている。その中でも、有機物質を発光材料として用いた有機薄膜ELディスプレイは、印加電圧が10V弱であっても高輝度な発光が実現するなど発光効率が高く、単純な素子構造で発光が可能で、特定のパターンを発光表示させる広告その他低価格の簡易表示用ディスプレイへの応用が期待されている。

【0003】しかしながら、EL素子を用いたディスプレイを実際に製造するにあたっては、電極や有機EL層のパターニングが必要であって、典型的にはフォトリソ工程や複雑なパターン成膜装置によるパターニング工程を要し、工程の複雑化やコストの上昇を招く。また有機EL材料をマスク蒸着によりパターニングする方法では、高価格の真空装置が必要となり、歩留まりや、コストが問題となる。一方、インクジェット法によりパターン形成する方法は、工程は比較的簡便ではあるが、歩留まりや膜厚均一性の点で問題がある。また、広告用EL素子等多様な形状や大面積化が要求される場合には、生産性が著しく低下する問題がある。

【0004】このように、EL素子、特に有機ELディスプレイの製造においては、電極、有機EL層および絶縁層等のパターニングを行うために、工程数が非常に多くなり、歩留まり、生産性、コストの面で大きな課題を抱えている。

【0005】このような課題を解決するものとして、本発明者らは光触媒含有層にパターン露光することで濡れ性の違いによるパターンを形成し、そのパターンを利用してEL層を形成する簡便なEL素子の製造方法について出願した（特願2000-70493号参照）。しかしながら、この方法においては、光触媒含有層に含まれる親水性の有機物質が電極から有機EL層への電荷注入あるいは有機EL層から別の有機EL層への電荷注入に悪影響を及ぼし、発光特性が低下することがあった。また、発光特性を高めるため光触媒層を薄くすると、発光特性の劣化は減少するが親水性は失われ、パターニングが困難になった。このように、光触媒含有層を用いたEL素子では、パターニング性の向上と発光特性の向上を同時に実現することは困難であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、このような光触媒を用いたEL素子であって、パターニング性の向上と発光特性の向上を同時に実現できるEL素子



とその製造方法を提供することである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記出願の光触媒含有層に混合して含まれている光触媒成分と光分解有機成分とを別々に2つの層に分け、EL素子に用いることによりパターンニング性の向上と発光特性の向上を同時に実現できることを見出し本発明を完成させた。

【0008】したがって、本発明のEL素子の製造方法は、第1電極を形成する工程と、前記第1電極上に光触媒層を形成する工程と、前記光触媒層上に光分解有機層を形成する工程と、前記光分解有機層にパターン露光を行い、パターン形成を行う工程と、前記露光部に、EL層形成液を付着させて硬化させることにより、EL層の少なくとも1層を形成する工程と、前記EL層上に第2電極を形成する工程から少なくともなることを特徴とする。

#### 【0009】

##### 【発明の実施の形態】EL素子の製造方法

本発明のEL素子は、第1電極上に光触媒層を形成する工程と、前記光触媒層上に光分解有機層を形成する工程と、前記光分解有機層にパターン露光を行い、パターン形成を行う工程と、前記露光部に、EL層形成液を付着させて硬化させることにより、EL層の少なくとも1層を形成する工程と、前記EL層上に第2電極を設ける工程から少なくともなる。本発明のEL素子の製造方法においては、電極の製造方法などは一般的な方法を用いることができる。好ましくは、前記パターン露光によって、光触媒の光活性作用により光分解有機層が分解除去される。この場合、電荷注入に悪影響を及ぼし得る成分である光分解有機物（EL層形成液との濡れ性が低い物質）とEL層が実質的に接触しないため発光効率が高まる。

【0010】図1は、このような本発明のEL素子の製造手順の一例を説明する図である。この態様では、図1(a)に示すように第1電極1を用意し、次いで、図1(b)に示すように第1電極1上に光触媒層2を形成し、さらに図1(c)に示すようにその上に光分解有機層3を形成する。そして、図1(d)に示すようにパターン露光をすることにより光触媒層2の作用によって、露光部の光分解有機層3のみが分解除去される。光分解有機層が分解除去された部分は濡れ性が高く、残存部分は濡れ性が低いため、EL層形成液の塗布により、EL層を形成すると、図1(e)に示すように、光分解有機層が分解除去された部分にEL層4が形成される。そして図1(f)に示すように、このEL層4上に第2電極5を形成して、EL素子が製造できる。

#### 【0011】EL素子

本発明のEL素子は、上記の本発明の方法によって製造することができるものであり、第1電極と、前記第1電極上に形成された光触媒層と、前記光触媒層上にパター

ン形成された光分解有機層と、前記光触媒層上であって、少なくともその1層が光分解有機層が形成されていない部分に形成されたEL層と、前記EL層上に形成された第2電極から少なくともなる、EL素子である。必要に応じてEL素子に物理的強度を付与する基体を設けてもよい。

【0012】図2は本発明のEL素子の一例を示す断面図である。このEL素子においては第1電極21上に光触媒層22が形成され、さらにその上に光分解有機層23がパターンニングされている。そして、光触媒層上で光分解有機層23が形成されていない部分にEL層24が形成され、このEL層24上に第2電極25が形成されている。

【0013】図3は本発明のEL素子の別の一例を示す断面図である。このEL素子においては第1電極31上に光触媒層32が形成され、そして、光触媒層上にパターン状のEL層34および全面にEL層34'が形成され、このEL層34'上に第2電極35が形成されている。

#### 【0014】光触媒層

（光触媒層）本発明において光触媒層とは、広く露光によって近傍の物質（光分解有機物質など）に化学変化を起こすことが可能な物質からなる層を意味する。本発明の光触媒層は第1電極とEL層との間に設けられる。

【0015】光触媒層の膜厚は、薄すぎると均一な膜の形成が困難であり、厚すぎると電極からEL層へ電荷が注入しないため、好ましくは1～10000Å、より好ましくは10～1000Åとする。

【0016】（濡れ性変化の原理）本発明においては、露光された部分の光触媒が、光分解有機物質に化学変化を引き起こし、濡れ性の違いによるパターンを形成する。典型的には露光しない部位は撥水性であるが、露光した部位は高親水性となる。光分解有機層は、この化学変化によって好ましくは分解し、より好ましくは分解により除去される。光触媒による作用機構は、必ずしも明確なものではないが、光の照射によって光触媒に生成したキャリアが、光分解有機物質などの化学構造を直接変化させ、あるいは酸素、水の存在下で生じた活性酸素種によって光分解有機物質などの化学構造を変化させることにより、表面の濡れ性が変化すると考えられる。

【0017】（光触媒材料）本発明に用いられる光触媒材料としては、例えば光半導体として知られている酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )、酸化スズ( $\text{SnO}_2$ )・チタン酸ストロンチウム( $\text{SrTiO}_3$ )・酸化タングステン( $\text{WO}_3$ )、酸化ビスマス( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )、酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )のような金属酸化物を挙げることができるが、特に酸化チタンが好ましい。酸化チタンは、バンドギャップエネルギーが高く、化学的に安定であり、毒性もなく、入手も容易である点で有利である。

【0018】光触媒としての酸化チタンにおいては、アナターゼ型とルチル型のいずれも使用することができるが、アナターゼ型酸化チタンが好ましい。具体的には例えば、塩酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル（石原産業（株）、STS-01、平均結晶子径7nm）、硝酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル（日産化学、TA-15、平均結晶子径12nm）、光触媒とアルコキシシランが分散されている光触媒無機コーティング剤（石原産業（株）、ST-K03）を挙げることができる。

【0019】光触媒層中の酸化チタンの量は、0.1～100重量%であることが好ましく、より好ましくは酸化チタン1～80重量%とする。光触媒層における酸化チタンの分散性を考慮すると、光触媒層中に、アルコキシシラン等のバインダーが含まれていることが好ましい。

【0020】さらに、本発明に用いられる光触媒層には、光触媒の光活性を増感させる成分である増感色素を含んでいてもよい。このような増感色素の添加により、低い露光量で濡れ性を変化させるあるいは異なる波長の露光で濡れ性を変化させることができる。また、光触媒層には、EL材料を添加することもでき、例えば、電荷注入材料、電荷輸送材料または発光材料を混合することによりEL素子の発光特性を向上させることができる。

【0021】（光触媒層の形成方法）光触媒層の形成方法は特に限定されないが、例えば光触媒を含んだ塗布液を、スピンコート、ディップコート、ロールコート、ビードコートなどの方法により基体に塗布して形成することができる。光触媒を含む塗布液に使用することができる溶剤としては、特に限定されないが、例えばエタノール、イソプロパノール等のアルコール系の有機溶剤を挙げることができる。

【0022】（光触媒を作用させる照射光線）光触媒を作用させるための照射光線は、光触媒を励起することができる限定されない。このようなものとしては紫外線、可視光線、赤外線その他、これらの光線よりもさらに短波長または長波長の電磁波、放射線であることができる。

【0023】例えば光触媒として、アナターゼ型チタニアを用いる場合は、励起波長が380nm以下にあるので、光触媒の励起は紫外線により行うことができる。このような紫外線を発するものとしては水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、エキシマレーザー、その他の紫外線光源を使用することができる。

#### 【0024】光分解有機層

本発明における光分解有機層とは、光触媒層に接して設けられる層であって、光を照射した光触媒の光活性作用により化学変化を起こすものであり、好ましくは分解され、より好ましくは分解により除去されるものである。露光部のみが分解、除去されることにより典型的には露光部が高濡れ性、非照射部が低濡れ性といった濡れ性の

違いによるパターンが形成される。この光分解有機層は、光触媒の作用により分解する有機物の層であることができるが、光触媒層の表面を処理したもの、例えばフッ素表面処理によって変化した光触媒層であってもよい。

【0025】（光分解有機物質）本発明の光分解有機層に用いることのできる光分解有機物質は、典型的にはEL層形成液との濡れ性が低く、EL層形成液をはじくものである。

【0026】また、この光分解有機物質は、好ましくは主骨格が前記光触媒の光励起により分解されないような高い結合エネルギーを有するものであり、例えば、

(1)ゾルゲル反応等によりクロロまたはアルコキシシラン等を加水分解、重縮合して大きな強度を発揮するオルガノポリシロキサン、あるいは(2)撥水性や撥油性に優れた反応性シリコーンを架橋したオルガノポリシロキサン等を挙げることができる。

【0027】前記(1)の場合、一般式 $Y_n SiX_{4-n}$  ( $n=1\sim3$ )で表される珪素化合物の1種または2種以上の加水分解縮合物、共加水分解化合物が主体であることができる。前記一般式では、Yは例えばアルキル基、フルオロアルキル基、ビニル基、アミノ基またはエポキシ基であることができ、Xは例えばハロゲン、メトキシ基、エトキシ基、またはアセチル基であることができる。

【0028】具体的には、メチルトリクロルシラン、メチルトリブROMシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリトープトキシシラン；エチルトリクロルシラン、エチルトリブROMシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリトープトキシシラン； $n$ -プロピルトリクロルシラン、 $n$ -プロピルトリブROMシラン、 $n$ -プロピルトリメトキシシラン、 $n$ -プロピルトリエトキシシラン、 $n$ -プロピルトリイソプロポキシシラン、 $n$ -プロピルトリトープトキシシラン； $n$ -ヘキシルトリクロルシラン、 $n$ -ヘキシルトリブROMシラン、 $n$ -ヘキシルトリメトキシシラン、 $n$ -ヘキシルトリエトキシシラン、 $n$ -ヘキシルトリイソプロポキシシラン、 $n$ -ヘキシルトリトープトキシシラン； $n$ -デシルトリクロルシラン、 $n$ -デシルトリブROMシラン、 $n$ -デシルトリメトキシシラン、 $n$ -デシルトリエトキシシラン、 $n$ -デシルトリイソプロポキシシラン、 $n$ -デシルトリトープトキシシラン； $n$ -オクタデシルトリクロルシラン、 $n$ -オクタデシルトリブROMシラン、 $n$ -オクタデシルトリメトキシシラン、 $n$ -オクタデシルトリエトキシシラン、 $n$ -オクタデシルトリイソプロポキシシラン、 $n$ -オクタデシルトリトープトキシシラン；フェニルトリクロルシラン、フェニルトリブROMシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエト



キシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリモートキシシラン；テトラクロルシラン、テトラブロムシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン；ジメチルジクロルシラン、ジメチルジブロムシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン；ジフェニルジクロルシラン、ジフェニルジブロムシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン；フェニルメチルジクロルシラン、フェニルメチルジブロムシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン；トリクロルヒドロシラン、トリブロムヒドロシラン、トリメトキシヒドロシラン、トリエトキシヒドロシラン、トリイソプロポキシヒドロシラン、トリモートキシヒドロシラン；ビニルトリクロルシラン、ビニルトリブロムシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリモートキシシラン；トリフルオロプロピルトリクロルシラン、トリフルオロプロピルトリブロムシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリイソプロポキシシラン、トリフルオロプロピルトリモートキシシラン； $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリモートキシシラン； $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルトリモートキシシラン； $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリモートキシシラン； $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリモートキシシラン； $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン；および、それらの部分加水分解物；およびそれらの混合物を挙げることができる。

【0029】また、光分解有機物質として、特に好まし

くはフルオロアルキル基を含有するポリシロキサンを用いることができ、具体的には、下記のフルオロアルキルシランの1種または2種以上の加水分解縮合物、共加水分解縮合物が挙げられ、また、一般にフッ素系シランカップリング剤として知られているものを使用してもよい。

【0030】 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$   
 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$   
 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$   
 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CF}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$

$$\text{H}_3)_3$$

$$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$$

$$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$

上記のようなフルオロアルキル基を含有するポリシロキサンを光分解有機物質として用いることにより、光分解有機層の非露光部の撥水性および撥油性が大きく向上する。

【0031】前記(2)の反応性シリコーンとしては、下記一般式で表される骨格を持つ化合物を挙げることができる。

$$\text{【0032】}-(\text{Si}(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{O})_n-$$

ただし、 $n$ は2以上の整数、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ はそれぞれ炭素数1~10の置換もしくは非置換のアルキル、アルケニル、アリールあるいはシアノアルキル基であることができる。好ましくは全体の40モル%以下がビニル、フェニル、ハロゲン化フェニルであることができる。また、 $\text{R}^1$ および/または $\text{R}^2$ がメチル基であるものが表面エネルギーが最も小さくなるので好ましく、好ましくはメチル基が60モル%以上であり、鎖末端または側鎖には、分子鎖中に少なくとも1個以上の水酸基などの反応性基を有する。

【0033】また、前記のオルガノポリシロキサンとともにジメチルポリシロキサンのような架橋反応を起こさない安定なオルガノシリコン化合物を光分解有機物質に混合してもよい。

【0034】(光分解有機層に用いるその他の成分)本発明に用いられる光分解有機層には、非露光部の濡れ性を低下させるため界面活性剤を含有させることができる。この界面活性剤は光触媒により分解除去されるものであれば限定されないが、具体的には、好ましくは例えば日本サーファクタント工業製：NIKKOL BL、BC、BO、BBの各シリーズ等の炭化水素系の界面活性剤、デュボン社製：ZONYL FSN、FSO、旭硝子製：サーフロンS-141、145、大日本インキ製：メガファックF-141、144、ネオス製：フタージェントF-200、F251、ダイキン工業製：ユニダインDS-401、402、スリーエム製：フロラードFC-170、176等のフッ素系あるいはシリコーン系の非イオン界面活性剤を挙げることができる。また、カチオン系、アニオン系、両性界面活性剤を用いることもできる。

【0035】また、本発明に用いられる光分解有機層には、他の成分、例えば、ポリビニルアルコール、不飽和ポリエステル、アクリル樹脂、ポリエチレン、ジアリルフタレート、エチレンプロピレンジエンモノマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、スチレンブタジエンゴム、クロロブレンゴ

ム、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ナイロン、ポリエステル、ポリブタジエン、ポリベンズイミダゾール、ポリアクリロニトリル、エピクロヒドリン、ポリサルファイド、ポリイソブレン等のオリゴマー、ポリマーを含むことができる。

【0036】(フッ素表面処理)フッ素表面処理を行う場合の方法は、光触媒層の表面をフッ素化できる方法であれば特に限定されないが、例えば、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{NF}_4$ などのガス中でプラズマアニール処理を行うことが挙げられる。

【0037】(光分解有機層の形成方法)光分解有機層を形成する場合の方法は特に限定されないが、例えば光分解有機物質を含んだ塗布液を、スピンコート、ディップコート、ロールコート、ビードコートなどの方法により基体に塗布して形成することができる。光分解有機物質を含む塗布液に使用することができる溶剤としては、特に限定されないが、例えばエタノール、イソプロパノール等のアルコール系の有機溶剤を挙げることができる。

#### 【0038】EL層

本発明のEL素子に設けられるEL層は、エレクトロルミネッセンスを起こすものであれば限定されない。

【0039】本発明のEL層はさらに、その構成要素として、必須の層として発光層、任意の層として、発光層に正孔を輸送する正孔輸送層および電子を輸送する電子輸送層(これらはまとめて、電荷輸送層とよぶことがある)、ならびに、発光層または正孔輸送層に正孔を注入する正孔注入層および発光層または電子輸送層に電子を注入する電子注入層(これらはまとめて、電荷注入層とよぶことがある)を設けることができる。

【0040】このようなEL層のうち少なくとも1層は、露光部に設けられる。このEL層は、好ましくは光触媒層上に直接設けられるが、光触媒層上に残存した光分解有機層の変性物質上に設けられていてもよい。

【0041】これらEL層を構成する材料としては例えば以下のものが挙げられる。

#### 【0042】(発光層)

<色素系>シクロペンタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピラゾロキノリン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、シロール誘導体、チオフェン環化合物、ビリジン環化合物、ペリノン誘導体、ペリレン誘導体、オリゴチオフェン誘導体、トリフマニルアミン誘導体、オキサジアゾールダイマー、ピラゾリンダイマー

<金属錯体系>アルミキノリノール錯体、ベンゾキノリノールベリリウム錯体、ベンゾオキサゾール亜鉛錯体、ベンゾチアゾール亜鉛錯体、アゾメチル亜鉛錯体、ホルフィリン亜鉛錯体、ユーロビウム錯体、等、中心金属にAl、Zn、Be等または、Tb、Eu、Dy等の希土



類金属を有し、配位子にオキサジアゾール、チアジアゾール、フェニルピリジン、フェニルベンゾイミダゾール、キノリン構造等を有する金属錯体。

【0043】＜高分子系＞ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリアセチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール等、ポリフルオレン誘導体

（ドーピング材料）ペリレン誘導体、クマリン誘導体、ルブレン誘導体、キナクリドン誘導体、スクアリウム誘導体、ボルフィリン誘導体、スチリル系色素、テトラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、デカシクレン、フェノキサゾン

（正孔注入層（陽極バッファ材料））フェニルアミン系、スターバースト型アミン系、フクロシアニン系、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化アルミニウム等の酸化物、アモルファスカーボン、ポリアニリン、ポリチオフェン誘導体

（電子注入層（陰極バッファ材料））アルミリチウム、フッ化リチウム、ストロンチウム、酸化マグネシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、酸化アルミニウム、酸化ストロンチウム、カルシウム、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム

（EL層の形成方法）EL層は、EL層形成液を光触媒層に付着させた後、硬化させることにより形成できる。

【0044】光触媒層へのEL層形成液の付着方法としては、例えば、スピン塗布法、インクジェット法、ディップ塗布法、ブレードコート法および光触媒層への滴下が挙げられる。

【0045】光触媒層上に形成されるEL層のパターニングは、固化前の液体の状態で行う方法のほか、固化後の層形成された状態で濡れ性の低い部分のみを剥離して行うこともできる。具体的には例えば、固形化前に基体を傾斜させる方法、エアーを吹き付ける方法、固形化後に粘着テープを貼って剥がす方法などが挙げられる。

【0046】本発明のEL素子は、EL層として、異なる色を発光する2種以上のEL層を形成することにより、エリアカラーあるいはフルカラーディスプレイとすることができる。このようなエリアカラー、フルカラーディスプレイは、通常、表示面からみて異なる色の発光層を並ぶように配置することにより製造できるが、例えば第1の発光層をパターン形成して、その上に第2の発光層を全面積層して、第2の発光層のみからの光と、第

- ・二酸化チタンゾル液（石原産業（株）製STS-01）… 3重量部
- ・テトラエトキシシラン … 1重量部
- ・2規定の塩酸 … 40重量部
- ・イソプロピルアルコール … 75重量部

を混合、分散した塗布液をスピンコーターで塗布し、150℃、10分間の乾燥処理を行い膜厚20nmの透明

2と第1の発光層からの混合光との色の違いでパターン表示をすることもできる。

【0047】本発明のEL素子が、フルカラー表示のディスプレイである場合には、好ましくは、光触媒層の濡れ性の違いによるパターンに対応させてディスプレイの画素を形成させることができる。

【0048】第1電極および第2電極

本明細書においては、先に設ける電極を第1電極、その後EL層上に設ける電極を第2電極と称する。これらの電極は、特に限定されないが、好ましくは、電極は陽極と陰極からなり、この場合第1電極は陽極、陰極のいずれであってもよい。陽極と陰極のどちらか一方が、透明または、半透明であり、陽極としては、正孔が注入し易いように仕事関数の大きい導電性材料が好ましく、逆に陰極としては、電子が注入し易いように電子親和力の小さい導電性材料が好ましい。また、複数の材料を混合させてもよい。いずれの電極も、抵抗はできるだけ小さいものが好ましく、一般には、金属材料が用いられるが、有機物あるいは無機化合物を用いてもよい。

【0049】具体的には好ましい陽極材料は、ITO、酸化インジウム、金、ポリアニリン、陰極材料としては、マグネシウム合金（MgAg他）、アルミニウム合金（AlLi、AlCa、AlMg他）、金属カルシウムが挙げられる。

【0050】基体

本発明においてはEL素子に機械的強度を付与するため基体（本明細書においては、板状のものを基板と称することがある）を設けることができる。この基体は、その上に電極やEL層が設けられるものであり、所望により透明材料からなることができるが、不透明材料であってもよい。本発明のEL素子においては、基体は第1電極そのものであってもよいが、通常は強度を保持する基体の表面に第1電極が、直接または中間層を介して設けられる。

【0051】

【実施例】実施例1

以下のようにしてEL素子を作成した。

【0052】（ITO基板の洗浄）25mm角のガラス基板上に形成されたITOをイソプロピルアルコール、アセトン溶媒中で超音波洗浄した。

【0053】（光触媒層の成膜および濡れ性パターンの形成）ITOをパターニングした基板上に光触媒層用の塗布液として

な光触媒層を形成した。

【0054】（光分解有機層の形成）光触媒層上に

- ・フルオロアルコキシシラン  
(トーケムプロダクツ(株)製MF-160E) ... 0.3重量部
- ・イソプロピルアルコール ... 3重量部

を混合した塗布液をスピンコーターで塗布し、150℃、10分間の乾燥処理を行い加水分解、重縮合反応を進行させ、膜厚20nmの透明な光分解有機層を形成した。

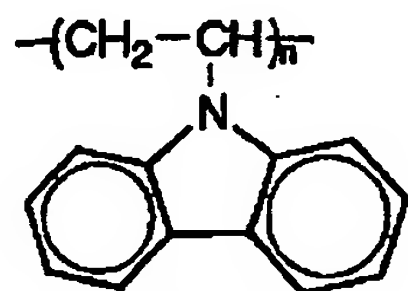
【0055】(有機EL層の成膜)下記の組成の発光材料を含む発光材料を含むEL層(発光層)形成用塗布液を調製した。

【0056】

- ・ポリビニルカルバゾール ... 7 重量部
- ・発光色素 クマリン6 ... 0.1 重量部
- ・オキサジアゾール化合物 ... 3 重量部
- ・トルエン ... 5050重量部

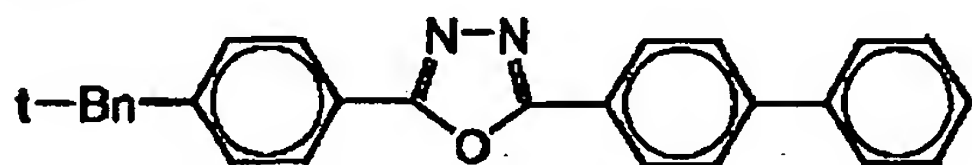
これらの物質は以下のような構造式を有する。

【0057】ポリビニルカルバゾール構造式  
【化1】



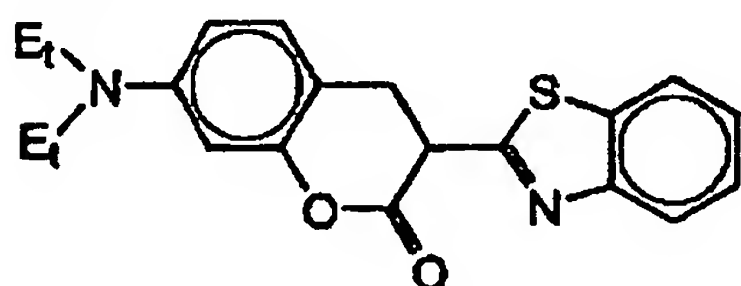
オキサジアゾール化合物構造式

【化2】



発光色素(G)クマリン6構造式

【化3】



- ・二酸化チタンゾル液(石原産業(株)製STS-01) ... 3重量部
- ・テトラエトキシシラン ... 1重量部
- ・フルオロアルコキシシラン  
(トーケムプロダクツ(株)製MF-160E) ... 7.5重量部
- ・イソプロピルアルコール ... 75重量部

を混合した塗布液をスピンコーターで塗布し、150℃、10分間の乾燥処理を行い、加水分解、重縮合反応を進行させ、光触媒がオルガノシロキサン中に強固に固定された、膜厚20nmの透明な光触媒含有層を形成した。

【0063】(発光特性の評価)実施例1~4および比較例1におけるそれぞれの発光開始電圧を以下に示す。実施例より分かるように、光触媒層と光分解有機層を用いることにより、発光開始電圧の低下がみられる。

【0064】

EL層(発光層)形成用塗布液の塗布

上記のEL層(発光層)形成用塗布液をスピンコーターを使用して、光分解有機層上に塗布すると、塗布液がはじかれて塗布できなかった。そこで、水銀灯(365nm)を用いて、70mW/cm<sup>2</sup>の照度で50秒間光分解有機層に光照射し、光分解有機層を除去した後、上記の塗布液をスピンコーターを使用して、光触媒層上に塗布した。塗布後、80℃で、30分間乾燥させ、膜厚1000Åの発光層を得た。

【0058】(陰極の成膜)第2電極としてLiFを5nm、Alを2000Åの膜厚で、発光部が4mm×4mmになるようにマスク蒸着により成膜した。ITOラインと直交する方向に形成し、EL素子を作製した。

【0059】実施例2

光分解有機層にフッ素樹脂としてポリテトラフルオロエチレン(テフロン、デュボン社製)を用いたこと以外は実施例1と同様にパネルを作製した。

【0060】実施例3

光分解有機層にフッ素樹脂としてクロロハイパーコートFA820(AUSIMONT K. K製)を用いたこと以外は実施例1と同様にパネルを作製した。

【0061】実施例4

光分解有機層を設ける代わりに、光触媒層表面をCF<sub>4</sub>ガスでプラズマアニール処理したこと以外は実施例1と同様にパネルを作製した。

【0062】比較例1

光触媒層および光分解有機層を設ける代わりに、

【表1】

	発光開始電圧 (V)
実施例1	9
実施例2	9
実施例3	11
実施例4	10
比較例1	14

実施例5

以下のようにしてEL素子を作成した。

【0065】(ITOパターン基板の作製) 洗浄したガラス基板上に電極としてITOをスパッタにより1500Åの膜厚で成膜した後、300μmのライン幅で100μmのピッチのITO電極パターンをフォトリソグラフィにより形成した。

【0066】(絶縁層の成膜) ITOパターンを設けた基板に、ネガ型レジスト(V259PA:新日鉄化学)を乾燥膜厚が1μmになるようにスピン塗布した後、120℃で1時間ベーキングした。その後、ITOのない

- ・二酸化チタンゾル液(石原産業(株)製STS-01) … 3重量部
- ・テトラエトキシシラン … 1重量部
- ・2規定の塩酸 … 40重量部
- ・イソプロピルアルコール … 75重量部

を混合、分散した塗布液をスピンコーターで塗布し、150℃、10分間の乾燥処理を行い膜厚20nmの透明な光触媒層を形成した。

- ・フルオロアルコキシシラン  
(トーケムプロダクツ(株)製MF-160E) … 0.3重量部
- ・イソプロピルアルコール … 3重量部

を混合した塗布液をスピンコーターで塗布し、150℃、10分間の乾燥処理を行い、加水分解、重縮合反応を進行させ、膜厚20nmの透明な光分解有機層を形成した。

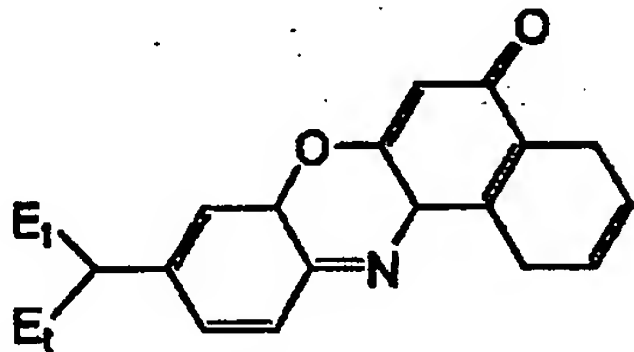
【0069】得られた光分解有機層にマスクを介して、絶縁層と絶縁層の間のみに光照射し、濡れ性を変化させ

- ・ポリビニルカルバゾール
- ・発光色素(R, GまたはB)
- ・オキサジアゾール化合物
- ・トルエン

これらの物質のうち、ポリビニルカルバゾール、オキサジアゾール化合物、発光色素(G)クマリン6の構造式は前記した。その他のものは以下のような構造式を有する。

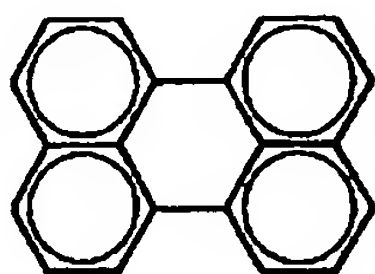
【0072】発光色素(R) ナイルレッド

【化4】



発光色素(B) ペリレン化合物

【化5】



上記のR, G, Bの各色のEL層(発光層)形成用塗布液をインクジェット塗布装置を使用して、パターン状に

ピッチ部分を中心に100μmの幅で、フォトマスクを用いて365nmのUV光を500mJ露光量で露光した。このとき、フォトマスクと基板を1mmのギャップを設けて露光した。これを有機アルカリの現像液(V259OD:新日鉄化学)で40秒間現像した後、160℃で1時間ベーキングすることにより、絶縁層を得た。

【0067】(光触媒層の成膜および濡れ性パターンの形成) この絶縁層を設けた基板上に光触媒層用の塗布液として

【0068】(光分解有機層の形成) さらに、光触媒層上に、

た。光照射は、水銀灯(365nm)により、70mW/cm<sup>2</sup>の照度で50秒間パターン照射することにより行った。

【0070】(有機EL層の成膜) 下記の組成の発光材料を含むEL層(発光層)形成用塗布液を調製した。

- 【0071】
- … 7重量部
  - … 0.1重量部
  - … 3重量部
  - … 5050重量部

光照射した光触媒含有層上に、交互に配列するように塗り分けた後、80℃で30分間乾燥させて、それぞれ膜厚1000Åの3色の発光層を光照射部のみ交互形成した。

【0073】(陰極の成膜) 第2電極としてLiFを5nm、Alを2000Åの膜厚で300μmのライン幅、ピッチ100μmでマスク蒸着によりITOラインと直交する方向に形成し、フルカラーのディスプレイを作製した。

【0074】図4はこのようにして製造されたEL素子を示す断面図である。このEL素子においては基板41上にITO電極42がパターン形成され、そのITO電極42間に絶縁層43が形成されている。さらにITO電極42および絶縁層43上には光触媒層44が全面に形成され、光触媒層44上のITO電極42上にはEL層R45、EL層G46、EL層B47が形成され、光触媒層44上の絶縁層43上には光分解有機層48が残り、EL層45~47および光分解有機層48上に第2電極49が形成されている。

【0075】比較例2

光触媒層および光分解有機層を設ける代わりに、



- ・二酸化チタンゾル液（石原産業（株）製STS-01）… 3重量部
- ・テトラエトキシシラン … 1重量部
- ・フルオロアルコキシシラン
- （トーケムプロダクツ（株）製MF-160E） … 7.5重量部
- ・イソプロピルアルコール … 75重量部

を混合した塗布液をスピンコーターで塗布し、150℃、10分間の乾燥処理を行い加水分解、重縮合反応を進行させ、光触媒がオルガノシロキサン中に強固に固定された、膜厚20nmの透明な光触媒含有層を形成した以外は実施例5と同様にしてフルカラーパネルを作製した。

【0076】（発光特性の評価）実施例5および比較例2において作製したフルカラーパネルを点灯させ、目視で評価したところ、同じ駆動条件において、実施例5の方が輝度の高い表示が可能であった。

【0077】

【発明の効果】EL素子の製造に有効な光触媒の有するEL層パターンニング性の向上作用と、発光特性の向上を同時に実現できるEL素子の製造方法とEL素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のEL素子の製造手順の説明図である。

【図2】本発明のEL素子の一例を示す断面図である。

【図3】本発明のEL素子の他の例を示す断面図である。

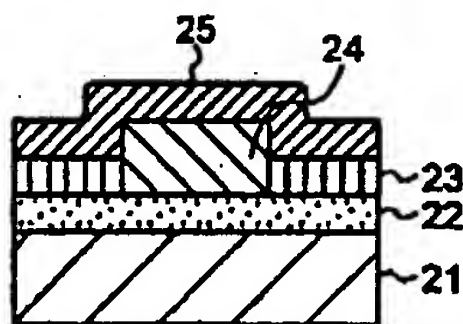
【図4】本発明の実施例5で製造されたEL素子を示す断面図である。

【符号の説明】

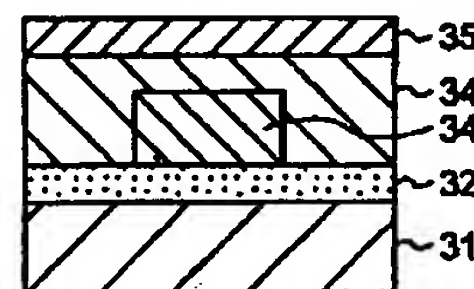
1 第1電極

- 2 光触媒層
- 3 光分解有機層
- 4 EL層
- 5 第2電極
- 21 第1電極
- 22 光触媒層
- 23 光分解有機層
- 24 EL層
- 25 第2電極
- 31 第1電極
- 32 光触媒層
- 34 EL層
- 34' 第2EL層
- 35 第2電極
- 41 基板
- 42 ITO電極
- 43 絶縁層
- 44 光触媒層
- 45 EL層R
- 46 EL層G
- 47 EL層B
- 48 光分解有機層
- 49 第2電極

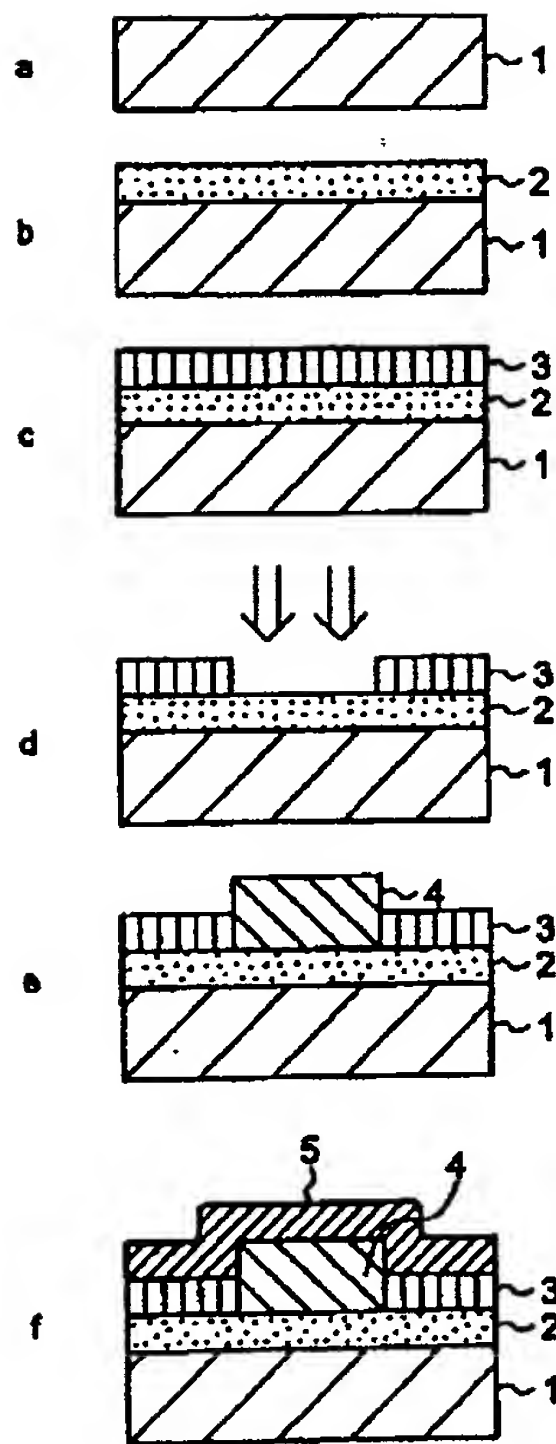
【図2】



【図3】



【図1】



【図4】

